

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-048767

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl. C03C 3/093
H01L 21/316
H02H 9/04

(21)Application number : 04-201997

(71)Applicant : OKAYA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1992

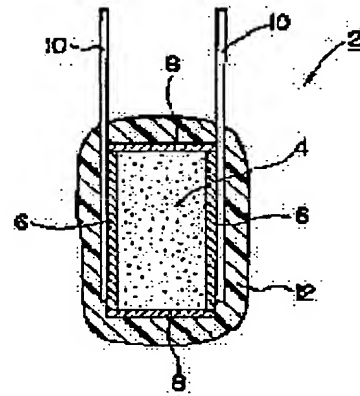
(72)Inventor : SUZUKI YOSHIRO

(54) VARISTOR, SURGE ABSORBING ELEMENT, FORMATION OF PROTECTIVE FILM AND BISMUTH BOROSILICATE-BASED GLASS COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the working life characteristics of a varistor by improving the composition of a protective film coating its surface to raise the durability to repeated applications of surges.

CONSTITUTION: Both surfaces of a sintered compact 4 with voltage nonlinearity consisting mainly of ZnO is equipped with electrodes 6, 6 along with coating the whole surface of the sintered compact 4 with a protective film 8, thus obtaining the objective varistor 2. In this case, the protective film 8 is made up from noncrystalline bismuth borosilicate ($B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$)-based glass.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2516531

[Date of registration] 30.04.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-48767

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 3/093

H 0 1 L 21/316

H 0 2 H 9/04

H 7352-4M

A 9059-5G

審査請求 有 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-201997

(22)出願日 平成4年(1992)7月6日

(71)出願人 000122690

岡谷電機産業株式会社

東京都渋谷区渋谷1丁目8番3号

(72)発明者 鈴木 吉朗

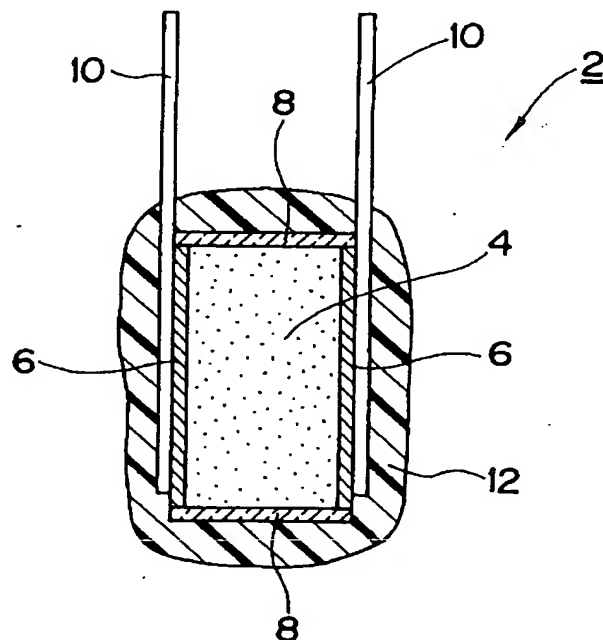
埼玉県行田市斉条字江川1003 岡谷電機産業株式会社埼玉製作所内

(54)【発明の名称】 バリスタ、サージ吸収素子、保護膜の形成方法、並びにホウケイ酸ビスマス系ガラス組成物

(57)【要約】

【目的】 バリスタの表面を被覆する保護膜の組成を改良することにより、サージの繰り返し印加に対する耐久性を高め、バリスタの寿命特性を向上させる。

【構成】 酸化亜鉛(ZnO)を主成分とする電圧非直線特性を備えた焼結体4の両面に電極6、6を形成すると共に、焼結体4の表面を保護膜8によって被覆したバリスタ2において、保護膜8を非晶質のホウケイ酸ビスマス(B₂O₃-SiO₂-Bi₂O₃-ZnO)系ガラスで構成した。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化亜鉛 (ZnO) を主成分とする電圧非直線特性を備えた焼結体の両面に電極を形成すると共に、該焼結体の表面を保護膜によって被覆したバリスタにおいて、上記保護膜を非晶質のホウケイ酸ビスマス ($B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$) 系ガラスで構成したことを特徴とするバリスタ。

【請求項 2】 酸化亜鉛 (ZnO) を主成分とする電圧非直線特性を備えた焼結体の両面に、一対の放電電極を所定の放電間隔を隔てて対向するように接続すると共に、上記焼結体の表面に保護膜を形成し、これらを所定の放電ガスと共に気密容器内に封入してなるサージ吸収素子において、上記保護膜を非晶質のホウケイ酸ビスマス ($B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$) 系ガラスで構成したことを特徴とするサージ吸収素子。

【請求項 3】 酸化亜鉛 (ZnO) を主成分とする電圧非直線特性を備えた焼結体の表面に、ホウケイ酸ビスマス ($B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$) 系ガラス成分 80 重量%と、石油系溶剤 18 重量%と、セルロース系またはアクリル系の樹脂 2 重量%とからなるペーストを塗布し、これを上記溶剤を除去し得るに十分高温で、且つ上記ガラス成分の結晶化温度よりも低温の温度で焼付けることを特徴とする保護膜の形成方法。

【請求項 4】 酸化ホウ素 (B_2O_3) を 4~25 重量%、酸化ケイ素 (SiO_2) を 1~25 重量%、酸化ビスマス (Bi_2O_3) を 40~92 重量%、酸化亜鉛 (ZnO) を 3~25 重量%含有してなることを特徴とする、非晶質のホウケイ酸ビスマス系ガラス組成物。

【請求項 5】 酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化バリウム (BaO)、酸化リチウム (Li_2O)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カリウム (K_2O) よりなる群から選定される一種以上の物質を、合わせて 15 重量%以下の割合で含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の非晶質のホウケイ酸ビスマス系ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電圧非直線特性を備えた焼結体からなるバリスタ、上記焼結体と放電間隔との並列接続構造を備えたサージ吸収素子、上記焼結体の表面を被覆する保護膜の形成方法、並びに該保護膜を構成するホウケイ酸ビスマス ($B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$) 系ガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子回路に加わる過渡的な異常電圧や誘導雷等のサージから電子回路素子を保護するため、電圧非直線特性を備えた焼結体よりなるバリスタや、電圧非直線特性を備えた焼結体と放電間隔との並列接続構造を備えたサージ吸収素子を、被保護電子回路に

2

対して並列に接続することが行われている。上記バリスタは、主成分である酸化亜鉛等に少量の金属酸化物を添加して形成した、電圧非直線特性を有する焼結体の両面に電極を形成し、該電極にそれぞれリード線を接続して合成樹脂等よりなる外装を施した構成となっている。また、上記サージ吸収素子は、上記電圧非直線特性を有する焼結体の両面に、一対の放電電極を所定の放電間隔を隔てて対向するように接続し、これらを放電ガスと共に気密容器内に封入した構成となっている。

10 【0003】 上記バリスタにサージが印加された場合には、上記焼結体が直ちに導通してサージの吸収がなされる。また、上記サージ吸収素子にサージが印加された場合には、まず応答性に優れた上記焼結体が瞬時に導通してサージ吸収が開始され、該焼結体による電圧降下がサージ電流量の増加に伴い上記放電電極間の放電開始電圧以上となった時点で、上記放電間隙に主放電たるアーク放電が生成して大きなサージが吸収される。

20 【0004】 ところで、上記バリスタやサージ吸収素子によるサージ吸収時には、上記焼結体の表面に沿面放電が発生し、該沿面放電によって素子の表面が高温となって金属化する、いわゆる還元現象が生ずるおそれがあった。そして、この素子表面が金属化することで、電圧非直線係数及び制限電圧が変動してサージ吸収特性が不安定となり、ついには電極間が短絡するという危険性があった。また、上記サージ吸収素子によるサージ吸収時には、上記沿面放電による還元現象の他に、アーク放電によるスパークによって、より激しい焼結体の表面劣化が生じるという問題があった。そこで、従来は、上記焼結体の表面にビスマスガラスよりなる保護膜を形成し、その沿面放電の防止や、アーク放電によるスパークから焼結体を保護することがなされていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の保護膜を構成するビスマスガラスは、その耐久性が十分ではないため、サージの繰り返し印加による劣化（電圧非直線係数の低下）が著しく、したがってバリスタやサージ吸収素子の寿命も短くならざるを得ない点で不満が残るものであった。

40 【0006】 本発明は、上記従来例の欠点を鑑みてなされたものであり、上記焼結体の表面を被覆する保護膜の組成を改良することにより、サージの繰り返し印加に対する耐久性を高め、もってバリスタやサージ吸収素子の寿命特性を向上させることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明に係るバリスタは、酸化亜鉛 (ZnO) を主成分とする電圧非直線特性を備えた焼結体の両面に電極を形成すると共に、該焼結体の表面を保護膜によって被覆したバリスタにおいて、上記保護膜を非晶質のホウケイ酸ビスマス ($B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$)

系ガラスで構成した。

【0008】また、本発明に係るサージ吸収素子は、酸化亜鉛（ZnO）を主成分とする電圧非直線特性を備えた焼結体の両面に、一対の放電電極を所定の放電間隙を隔てて対向するように接続すると共に、上記焼結体の表面に保護膜を形成し、これらを所定の放電ガスと共に気密容器内に封入してなるサージ吸収素子において、上記保護膜を非晶質のホウケイ酸ビスマス（ $B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$ ）系ガラスで構成した。

【0009】上記保護膜は、上記焼結体の表面に、ホウケイ酸ビスマス（ $B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$ ）系ガラス成分80重量%と、石油系溶剤18重量%と、セルロース系またはアクリル系の樹脂2重量%とからなるペーストを塗布し、これを上記溶剤を除去し得るに十分高温で、且つ上記ガラス成分の結晶化温度よりも低温の温度で焼付けることによって形成される。

【0010】上記非晶質のホウケイ酸ビスマス（ $B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$ ）系ガラスは、具体的には、酸化ホウ素（ B_2O_3 ）を4～25重量%、酸化ケイ素（ SiO_2 ）を1～25重量%、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）を40～92重量%、酸化亜鉛（ZnO）を3～25重量%含有してなるものである。このホウケイ酸ビスマス系ガラスは、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化カルシウム（CaO）、酸化マグネシウム（MgO）、酸化バリウム（BaO）、酸化リチウム（ Li_2O ）、酸化ナトリウム（NaO）、酸化カリウム（ K_2O ）よりなる群から選定される一種以上の物質を、合わせて15重量%以下の割合で含むものであってもよい。

【0011】

【実施例】以下に本発明を、図示の実施例に基づいて説明する。図1は、本発明に係るバリスタ2を示す概略断面図である。該バリスタ2は、酸化亜鉛（ZnO）を主成分とし、電圧非直線特性を備えた略円板状の第1の焼結体4の相対向する両面全域に、それぞれ電極6、6を形成し、更に該電極6、6によって覆われていない部分の表面に、耐熱性及び耐還元性を備えた第1の保護膜8を形成すると共に、上記電極6、6にリード線10、10を接続し、これに合成樹脂よりなる外装12を施した構造となっている。

【0012】上記第1の保護膜8は、非晶質のホウケイ酸ビスマス（ $B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3-ZnO$ ）系ガラスによって構成されている。より詳しくは、酸化ホウ素（ B_2O_3 ）を4～25重量%、酸化ケイ素（ SiO_2 ）を1～25重量%、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）を40～92重量%、酸化亜鉛（ZnO）を3～25重量%を含有してなるホウケイ酸ビスマス系ガラスによって構

(a) (b)

B_2O_3

15

14

成されている。このホウケイ酸ビスマス系ガラスは、さらに、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化カルシウム（CaO）、酸化マグネシウム（MgO）、酸化バリウム（BaO）、酸化リチウム（ Li_2O ）、酸化ナトリウム（NaO）、酸化カリウム（ K_2O ）よりなる群から選定される一種以上の物質を、合わせて15重量%以下の割合で含むものであってもよい。

【0013】つぎに、上記バリスタ2の製造方法について説明する。まず、酸化亜鉛粉末を主成分とし、これに他の金属酸化物粉末などを添加したものを、圧縮成形した後に焼成し、電圧非直線特性を備えた第1の焼結体4を形成する。そして、この第1の焼結体4の相対向する両面全域に、それぞれ銀ペースト等を塗布した後に焼成して電極6、6を形成する。さらに、上記第1の焼結体4における、電極6、6によって覆われていない部分の表面に、ホウ素（ B_2O_3 ）4～25重量%、酸化ケイ素（ SiO_2 ）1～25重量%、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）40～92重量%、酸化亜鉛（ZnO）3～25重量%を含有するホウケイ酸ビスマス系ガラス成分80重量%と、石油系溶剤18重量%と、セルロース系またはアクリル系の樹脂2重量%からなるペーストを塗布した後に、これを上記溶剤を除去し得るに十分高温で、且つ上記ホウケイ酸ビスマス系ガラスの結晶化温度よりも低温である450℃～750℃の範囲の温度で焼付けて、上記第1の保護膜8を形成する。最後に、上記電極6、6にリード線10、10をハンダや導電接着剤等によって接続し、これを溶融した樹脂材中に漬けて上記外装12を施すことによって、バリスタ2が完成する。

【0014】つぎに、図2に基づいて、上記バリスタ2を構成する第1の保護膜8の具体的な効能について説明する。図2のグラフは、バリスタ2（第1の焼結体4の直径：14mm）に所定のサージ（ピーク電流値：1000A、波形：8/20μs）を断続的に印加した場合における電圧非直線特性の劣化を示したものであり、縦軸に電圧非直線係数（いわゆるα値）を、また横軸にサージの印加回数を表わしている。また、図中の曲線

(a)、(b)、(c)、(d)は、それぞれ組成の異なるホウケイ酸ビスマス系ガラスによって形成した第1の保護膜8を備えた、本発明に係るバリスタ2の値を示している。また、曲線(e)は、従来のビスマスガラスによって形成した保護膜を備えたバリスタの値を示しており、本発明との比較のために記載した。さらに、曲線(f)は、保護膜を備えないバリスタの値を示している。上記(a)～(e)に係る保護膜の、具体的な成分等を以下の表1に示す。

【表1】

(c) (d) (e)

B_2O_3	15	14	20	20	なし
----------	----	----	----	----	----

5	4	7	10	10	6
SiO ₂					
Bi ₂ O ₃	78	68	55	50	80
ZnO	3	8	10	10	10
Al ₂ O ₃	なし	3	5	5	なし
Na ₂ O	なし	なし	なし	5	なし
膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	93	84	65	72	95
ガラス点移転 ($^{\circ}\text{C}$)	396	437	486	475	453
作業温度 ($^{\circ}\text{C}$)	520	580	688	675	600

【0015】図2から明らかなように、保護膜が一切ない(f)の場合には、わずかに1～2回のサージ印加によって α 値が急激に低下する。また、従来のビスマスガラスで保護膜を形成した(e)の場合には、数回のサージ印加によって α 値が急激に低下を始める。これに対し、本発明に係るホウケイ酸ビスマス系ガラスで保護膜を形成した(a)～(d)の場合には、(e)に比べてはるかに良好な耐サージ特性を発揮し得るものである。

【0016】つぎに、図3の概略断面図に基づいて、本発明に係るサージ吸収素子20について説明する。このサージ吸収素子20は、酸化亜鉛(ZnO)を主成分とし、電圧非直線特性を有する第2の焼結体22と、該第2の焼結体22の両面に接続された一対の放電電極24、24と、上記第2の焼結体22の側周面を被覆する第2の保護膜26と、これらを収納する上下両端が開口した円筒状の外囲器28と、上記放電電極24、24に接続され、上記外囲器28の開口部を封止する一対のキャップ部材30、30と、該キャップ部材30、30から導出されたリード線32、32とを有してなる。上記放電電極24、24の先端部間には、放電間隙34が形成され、この結果、上記電圧非直線特性を備えた第2の焼結体22と放電間隙34との並列接続構造が実現する。

【0017】上記第2の焼結体22は、酸化亜鉛粉末を主成分とし、これに他の金属酸化物などを添加して圧縮焼成して円柱状に形成したものである。上記放電電極24、24は、Fe、Ni、Fe・Niなどの放電特性の良好な金属によって構成され、その表面には放電特性を向上させるため、LaB₆等のエミッタ材がコーティングされている。これら放電電極24、24と第2の焼結体22とは、導電性接着剤等によって固着される。また、上記キャップ部材30、30も、Fe、Ni、Fe・Niなどの導電材によって構成され、溶接等の手段によって上記放電電極24、24に固着される。上記外囲器28は、セラミックチューブ等の絶縁材によって構成される。上記外囲器28内の放電空間には、He、Ne、Xe、Ar等の希ガスや窒素ガス等の不活性ガスを主体とした放電ガスが充填される。上記キャップ部材30、30と外囲器28とは、封着材によって気密に封着される。

【0018】上記第2の保護膜26は、上記第1の保護膜

8と同様に、非晶質のホウケイ酸ビスマス(B₂O₃-SiO₂-Bi₂O₃-ZnO)系ガラスによって構成されている。より詳しくは、酸化ホウ素(B₂O₃)を4～25重量%、酸化ケイ素(SiO₂)を1～25重量%、酸化ビスマス(Bi₂O₃)を40～92重量%、酸化亜鉛(ZnO)を3～25重量%を含有してなるホウケイ酸ビスマス系ガラスによって構成されている。このホウケイ酸ビスマス系ガラスは、さらに、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化バリウム(BaO)、酸化リチウム(Li₂O)、酸化ナトリウム(Na₂O)、酸化カリウム(K₂O)よりなる群から選定される一種以上の物質を、合わせて15重量%以下の割合で含むものであってもよい。

【0019】上記第2の保護膜26は、上記第1の保護膜8と同様の方法によって形成される。すなわち、上記第2の焼結体22の側周面に、ホウ素(B₂O₃)4～25重量%、酸化ケイ素(SiO₂)1～25重量%、酸化ビスマス(Bi₂O₃)40～92重量%、酸化亜鉛(ZnO)3～25重量%を含有するホウケイ酸ビスマス系ガラス成分80重量%と、石油系溶剤18重量%と、セルロース系またはアクリル系の樹脂2重量%からなるペーストを塗布した後に、これを上記溶剤を除去し得るに十分高温で、且つ上記ホウケイ酸ビスマス系ガラスの結晶化温度よりも低温である450℃～750℃の範囲の温度で焼付けて、上記第2の保護膜26を形成する。

【0020】上記サージ吸収素子20は、図示は省略するが、上記リード線32、32を介して、電子機器内の電子回路に通じる電源ラインや通信ライン間に、電子回路に対して並列に接続される。しかして、上記ラインにサージ吸収素子20の定格電圧(すなわち第2の焼結体22のバリスタ電圧)以上のサージが印加されると、まず上記第2の焼結体22に即座に通電してサージ吸収が開始される。そして、サージ電流量の増加に伴い、第2の焼結体22による電圧降下が上記放電電極24、24間の放電開始電圧を越えると、上記放電間隙34にグロー放電を経て主放電たるアーク放電が生成し、大きなサージが吸収される。

【0021】このサージ吸収素子20は、放電間隙34(ガスアレスタ)と電圧非直線特性を有する第2の焼結体22

7

(バリスタ)とを並列接続して一体化した構成を有するため、放電遅れ時間が大きいというガスアレスタの欠点と、電流耐量が小さいというバリスタの欠点とを相補い、即応性と大電流耐量性とを併せ持つ、優れたサージ吸収特性を発揮し得るものである。

【0022】つぎに、図4に基づいて、上記サージ吸収素子20に係る第2の保護膜26の具体的な効能について説明する。図4のグラフは、上記図2と同様に、縦軸に電圧非直線係数（いわゆる α 値）を、また横軸にサージの印加回数を表わしたものであり、サージ吸収素子20（第2の焼結体22の直径：3mm）に、所定のサージ（ピーク電流値：1000A、波形：8/20 μ s）を断続的に印加した場合における電圧非直線特性の劣化の程度を示している。また、図中の曲線（a）、（b）、

（c）、（d）は、それぞれ成分の異なるホウケイ酸ビスマス系ガラスによって形成した第2の保護膜26を備えた、本発明に係るサージ吸収素子20の値を示している。また、曲線（e）は、従来のビスマスガラスによって形成した保護膜を備えたサージ吸収素子の値を示している。さらに、曲線（f）は、保護膜を備えないサージ吸

収素子の値を示している。上記（a）～（e）に係る第2の保護膜26の具体的な成分等は、上記表1に示したものと同様である。

【0023】図4から明らかなように、（a）～（d）は、図2における（a）～（d）に比較して、はるかに優れた耐サージ特性を発揮し得るものであり、特に（d）の場合には1万回近いサージ印加に耐え得るものとなる。これは、上記サージ吸収素子20にあっては、放電間隙34との並列接続構造を備えており、サージの大部分は放電間隙34におけるアーク放電を通じて吸収されるため、第2の焼結体22自体の寿命特性が向上するためである。これに対し、（e）及び（f）が、図2の場合に比べてわずかしき寿命特性が向上していないのは、アーク放電の激しいスパークによる劣化によって相殺されて

8

しまうためである。このことから、本発明に係るホウケイ酸ビスマス系ガラスによって第2の保護膜26を構成した場合には、従来に比べて耐アーク放電特性が著しく向上することがわかる。

【0024】

【発明の効果】本発明に係るバリスタは、焼結体の表面を非晶質のホウケイ酸ビスマス系ガラスからなる保護膜で被覆するよう構成したため、耐サージ印加特性が高まり、その寿命特性が向上する。

【0025】また、本発明に係るサージ吸収素子は、焼結体の表面を非晶質のホウケイ酸ビスマス系ガラスからなる保護膜で被覆するよう構成したため、耐サージ印加特性及び耐アーク放電特性が高まり、その寿命特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るバリスタを示す概略断面図である。

【図2】本発明に係るバリスタの寿命特性を示すグラフである。

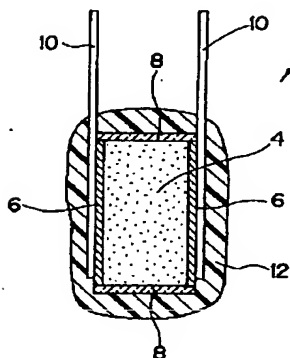
【図3】本発明に係るサージ吸収素子を示す概略断面図である。

【図4】本発明に係るサージ吸収素子の寿命特性を示すグラフである。

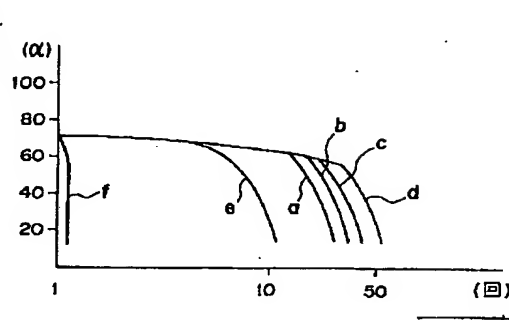
【符号の説明】

- 2 バリスタ
- 4 焼結体
- 6 電極
- 8 保護膜
- 20 サージ吸収素子
- 22 焼結体
- 24 放電電極
- 26 保護膜
- 28 外囲器
- 34 放電間隙

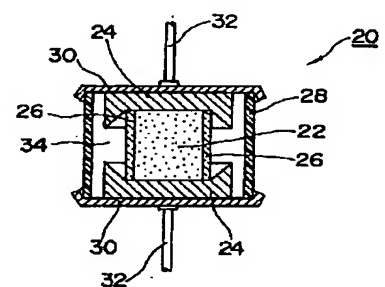
【図1】



【図2】



【図3】



(6)

特開平 6 - 4 8 7 6 7

【図 4】

